

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-176277

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

(51)Int.Cl.

C23C 20/06
 A47J 36/02
 B05D 7/14
 B32B 15/00
 C23C 28/04
 // C09D 1/00

(21)Application number : 08-337147

(71)Applicant : OUGI SHOKAI:KK

(22)Date of filing : 17.12.1996

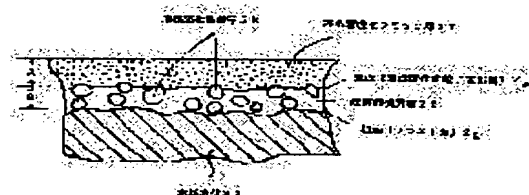
(72)Inventor : SUGIDACHI NORIO

(54) NONADHESIVE CERAMIC COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the hardness of the surface of a metal and to simplify operation by forming a hard inorg. layer consisting essentially of a metal oxide and contg. an inorg. oxide fine particle on a metallic material and further covering the layer with a nonadhesive ceramic layer.

SOLUTION: Al, Zn, Sn or their alloy can be used for a metallic material 23. The roughened surface Z2 of the metallic material is obtained by sandblasting the surface. A sol-gel coating material is used to form a hard inorg. layer 26 consisting essentially of a metal oxide. A silica-base coating material, a titania-base coating material, etc., are exemplified as the sol-gel coating material. The inorg. oxide fine particle 28 of silica, titania, etc., is incorporated into the sol-gel coating material to form the hard inorg. layer 26 consisting essentially of a metal oxide. A nonadhesive ceramic layer 27 is formed by using a silica-base coating material, a titania-base coating material, etc. BN is preferably used as the nonadhesive ceramic material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

~1

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The metal surface structure equipped with the metal raw material, the inorganic-acid-ized particle content hard minerals layer in which the front face of this metal raw material was established by the wrap at least by using a metallic oxide as a principal component, and the non-adhesiveness ceramic layer prepared so that the front face of this hard minerals layer might be covered.

[Claim 2] The metal surface structure according to claim 1 characterized by the front face of a metal raw material being an uneven split face.

[Claim 3] The metal surface structure according to claim 1 or 2 characterized by being obtained by applying the sol gel coating with which said inorganic-acid-ized particle content hard minerals layer added the inorganic-acid-ized particle.

[Claim 4] The metal surface structure according to claim 3 to which a sol gel coating is characterized by being a silica (SiO₂) system sol gel coating, a titania (TiO₂) system sol gel coating, a zirconia (ZrO₂) system sol gel coating, or an alumina (aluminum 2O₃) system sol gel coating.

[Claim 5] A metal surface structure given in any 1 term of claims 1-4 to which the inorganic-acid-ized particle which a hard minerals layer is made to contain is characterized by being a silica (SiO₂), a titania (TiO₂), a zirconia (ZrO₂), or an alumina (aluminum 2O₃).

[Claim 6] A metal surface structure given in any 1 term of claims 3-5 to which the particle size of the inorganic-acid-ized particle added in sol gel coatings is 30-60 micrometers, and an addition is characterized by being 10 - 30 weight section to the sol gel coating 100 weight section.

[Claim 7] A metal surface structure given in any 1 term of claims 1-6 characterized by the thickness of a hard minerals layer being 10-75 micrometers.

[Claim 8] The metal surface structure according to claim 7 characterized by the thickness of a hard minerals layer being 20-40 micrometers.

[Claim 9] A metal surface structure given in any 1 term of claims 1-8 to which a non-adhesiveness ceramic layer is characterized by using a silica (SiO₂), a titania (TiO₂), a zirconia (ZrO₂), or an alumina (aluminum 2O₃) as a principal component.

[Claim 10] A metal surface structure given in any 1 term of claims 1-9 to which the non-adhesiveness ceramic material contained in a non-adhesiveness ceramic layer is characterized by being hexagonal system BN (boron nitride).

[Claim 11] A metal surface structure given in any 1 term of claims 1-10 characterized by the thickness of a non-adhesiveness ceramic layer being 10-35 micrometers.

[Claim 12] It is the manufacture approach of a metal surface structure given in any 1 term of claims 1-11. (1) After applying the inorganic-acid-ized particle content sol gel coating which uses a metallic oxide as a principal component so that the front face of a metal raw material may be covered at least, The process which forms the inorganic-acid-ized particle content hard minerals layer which is made to hydrolyze this sol gel coating and uses a wrap metallic oxide as a principal component for the front face of a metal raw material at least, And the manufacture approach characterized by including the process which forms a wrap non-adhesiveness ceramic layer for (2) this inorganic-acid-ized particle content hard minerals layer.

[Claim 13] The article which contains the metal member characterized by having the metal surface structure of a publication in any 1 term of claims 1-11 in a part of all surface structures [at least] of a metal member.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is high intensity and relates to the metal member content article which has the manufacturing method of the metal surface structure excellent in thermal resistance, abrasion resistance, and endurance, and this metal surface structure, and this metal surface structure. Especially this invention relates to the metal cooking appliance for heating at high temperature which whose remains of bad debt of food were not conspicuous even if it cooked food by high temperature, and was excellent in wear endurance, its metal surface structure (especially cooking plane structure), and the manufacture approach of the metal surface structure.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally in cooking appliances for heating at high temperature, such as a hot plate, an electric pan, and a frying pan, the cooking plane structure which has non-adhesiveness topcoat layers, such as a fluororesin, is used for the cooking side.

[0003] Drawing 1 is drawing showing an example of the structure of the conventional hot plate roughly. The cooking plane structure 4 for heating at high temperature is formed in the internal surface 3 of the metal raw material 2, and this hot plate 1 has the plate side face 5 and the plate base 6. If drawing 2 which shows the cooking plane structure 4 roughly explains this cooking plane structure, with sandblasting etc., the cooking plane structure 4 carried out [****] the front face which should be made the cooking side of the metal raw materials 2, such as an aluminium alloy dies casting cast, carried out it, and is equipped with the wrap fluororesin layer 7 for **** surface 2S in **** pettinesses.

[0004] Moreover, as another cooking plane structure, the cooking plane structure of the cooking appliance for heating at high temperature of a publication is in JP,6-145946,A shown in drawing 3 . Surface 2S which should be made the cooking side of the metal raw material 2 which constitutes a cooking side, and the metal raw material 2 are prepared in this by the wrap at least. Dehydration processing of the water oxide sol is carried out, it considers as gel, and this gel is heated. An inorganic oxide And a certain fixed configuration, Or it has the hard minerals layer 8 which uses as a principal component the metallic oxide formed by applying the coating (following and sol gel coating) for preparing as a coat on a substrate to surface 2S, and the fluororesin layer 9 in which the front face of the hard minerals layer 8 was established by the wrap. Even if the front face of the precise hard minerals layer 8 with little pore becomes smooth in this cooking plane structure and the burnt deposits of food etc. contact a hard minerals layer by the blemish of the fluororesin layer 9 etc. Since burnt deposits etc. cannot invade in the depth direction of the hard minerals layer 8 easily, even if it performs elevated-temperature cooking of about 300 degrees C or more, for example, 350 degrees C, it has the description of a cooking side not getting burned with food etc., and not producing stain contamination.

[0005] however, the various metals used at the time of cooking with these actual cooking plane structures -- it has a problem to the sex with a blemish-proof of a fluororesin exfoliating by being rubbed by the knife.

[0006] As what conquers such a problem, as shown in drawing 4 , the surface-of-metal (cooking side) structure which consists of the metal surface structure 13 which made JP,6-145946,A contain an inorganic-acid-ized particle in a hard minerals layer in the metal surface structure of a publication, i.e., a metal raw material, the inorganic-acid-ized particle 18 content hard minerals layer 16, a primer layer P5, and a non-adhesiveness resin layer (fluororesin layer) 17 is indicated by Japanese Patent Application No. No. 207101 [six to]. In a hard minerals layer, an inorganic-acid-ized particle is distributed, exist, and a metal surface structure given in drawing 4 is that the part is exposed to the front face of this hard minerals layer. It has the effectiveness of increasing the surface area of this hard minerals layer, and by it, this hard minerals layer and

its front face increase adhesion with a wrap non-adhesiveness resin layer (fluororesin layer), and the degree of hardness of the last surface structure, and the sex with a blemish-proof and the mold-release characteristic-proof are raised.

[0007] However, since the metal surface structure of an above-mentioned Japanese Patent Application No. [No. 207101 / six to] publication uses the conventional fluororesin layer for the topcoat of a final surface structure, its fault which the metal surface structure of a publication has is still unsolved to JP,6-145946,A a part, and it remains in it. That is, since it has the heat softening properties resulting from a common fluororesin, a fluororesin layer softens in the temperature of 260 degrees C or more, and while it has the fault of becoming easy to get damaged, it cannot be said at the time of ordinary temperature that it is still in degree of hardness enough. moreover, in the description of Japanese Patent Application No. No. 207101 [six to], the primer layer between a hard minerals layer and a fluororesin layer is omissible with a case -- although purport disclosure is carried out, for acquiring sufficient adhesion, the primer layer is indispensable, and an abbreviation is substantially expected to be impossible. Consequently, in order to acquire the above-mentioned metal surface structure, it also has the fault that workability is bad conjointly that three processes of the hard minerals stratification, the primer stratification, and the fluororesin stratification are required, and the baking temperature in the case of preparing a fluororesin layer is also still higher (380-420 degree-Cx 10 - 20 minutes).

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the above-mentioned fault of the conventional metal surface structure, this invention person developed the metal surface structure whose workability inquired wholeheartedly, and avoided the fault about degrees of hardness, such as heat softening properties which a fluororesin layer has, and improved remarkably as compared with formation of the conventional fluororesin layer, and completed this invention.

[0009]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the metal surface structure [equipped with the metal raw material, the inorganic-acid-ized particle content hard minerals layer in which the front face of this metal raw material was established by the wrap at least by using a metallic oxide as a principal component, and the non-adhesiveness ceramic layer prepared so that the front face of this hard minerals layer might be covered] excellent in a sex with a blemish-proof, a mold-release characteristic-proof, a heat-resistant softening degree, and fabrication operation nature.

[0010] In a hard minerals layer, an inorganic-acid-ized particle is distributed, exist, and the metal surface structure of this invention is that the part is exposed to the front face of this hard minerals layer, has the effectiveness of increasing the surface area of this hard minerals layer, and by it, this hard minerals layer and its front face increase adhesion with a wrap non-adhesiveness ceramic layer, and the degree of hardness of the last surface structure, and it is raising the sex with a blemish-proof, and the mold-release characteristic-proof. Moreover, since the topcoat of a final surface structure is a non-adhesiveness ceramic layer, as compared with the conventional fluororesin layer, the sex with a blemish-proof, the mold-release characteristic-proof, the heat-resistant softening degree, etc. are excellent. Furthermore, in the metal surface structure of this invention, since the adhesion between a hard minerals layer and a non-adhesiveness ceramic layer excels remarkably as compared with the adhesion of the conventional hard minerals layer and a fluororesin layer, even if it does not use a primer, the effectiveness that sufficient bonding strength is obtained also does so.

[0011] After this invention applies further the inorganic-acid-ized particle content sol gel coating which uses a metallic oxide as a principal component so that the front face of (1) metal raw material may be covered at least, The process which forms the inorganic-acid-ized particle content hard minerals layer which is made to hydrolyze this sol gel coating and uses a wrap metallic oxide as a principal component for the front face of a metal raw material at least, And it is related with the manufacture approach of the above-mentioned metal surface structure characterized by including the process which forms a wrap non-adhesiveness ceramic layer for (2) this inorganic-acid-ized particle content hard minerals layer.

[0012] Since the metal surface structure of this invention does not need a primer, a desired surface structure can be manufactured by actuation of the two above-mentioned process fewer than three processes needed for manufacture of the conventional metal surface structure.

[0013] This invention relates to the article containing the metal member further characterized by having the above-mentioned metal surface structure in a part of all surface structures [at least] of a metal member.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The metal surface structure of this invention has the structure indicated by

drawing 5 in one embodiment. namely, the front face (split face Y2) of the metal raw material 23, the inorganic-acid-ized particle 28 content hard minerals layer 26 (thickness B) in which the front face (split face Z2) of this metal raw material 23 was established by the wrap at least by using a metallic oxide as a principal component, and this hard minerals layer 26 -- a wrap -- it has the non-adhesiveness ceramic layer 27 (thickness A) prepared like.

[0015] Semimetal ingredients, such as various metallic materials, such as dies casting, such as aluminum, an aluminium alloy, zinc, a zinc alloy, tin, and a tin alloy, stainless steel, titanium, a titanium alloy, a zirconium, and a zirconium alloy, an alloy ingredient of those, or silicon, can be used for the metal raw material 23.

[0016] The split face Z2 of this metal raw material is JIS preferably, although the front face of the cast of this metal raw material can be obtained by carrying out sandblasting processing. It considers as the split-face structure specified by 1.5-2.5 micrometers (arithmetic mean granularity) of 10-20micro (ten-point average of roughness height) mRa(s) of B-0601Rz(es) by -1994 (a definition and display of surface roughness). Such split-face structure can be acquired by carrying out for 2 - 3 minutes, setting to #80-#120 particle size of the alumina used for sandblasting, and using the air pressure force as 6-8kg/cm². Moreover, when making the metal raw material 23 from dies casting casts, such as aluminum, an aluminum alloy, zinc, a zinc alloy, tin, and a tin alloy, it is made the metal mold which performed embossing for the part equivalent to the above-mentioned split-face structure to the die-casting die beforehand, and the above-mentioned split-face structure can also be formed at the time of dies casting molding processing of aluminum, an aluminum alloy, zinc, a zinc alloy, tin, a tin alloy, etc., for example.

[0017] As a sol gel coating for forming the hard minerals layer which uses a metallic oxide as a principal component, although a silica (SiO₂) system sol gel coating, a titania (TiO₂) system sol gel coating, a zirconia (ZrO₂) system sol gel coating, or an alumina (aluminum 2O₃) system sol gel coating can be used, a silica (SiO₂) system sol gel coating is used preferably. Although the thing of a presentation like a publication can be used for the following table 1 as a silica (SiO₂) system sol gel coating, it is not limited to this.

[0018]

[A table 1]

| 成 分 | 組成 (重量部) |
|--------------------------|-----------|
| 特殊シリカ系無機化合物 (熱硬化型シリカ微粒子) | 1 0 ~ 2 0 |
| 着色無機顔料 | 2 0 ~ 3 0 |
| アルコール系混合溶剤 | 5 0 ~ 7 0 |

[0019] As an example of the special silica system inorganic compound in the above-mentioned table, organoalkoxysilane [R1Si (OR₂)₃] can be mentioned.

[0020] If it is generally used for coatings as a coloring inorganic pigment, and it is used in this invention, and it can be burned and conditions can be borne, it can be especially used without a limit. As an example of a desirable inorganic pigment, although sulfides, such as oxides, such as titanium oxide, chromic oxide (III), a zinc oxide, ferrous oxide (III), and nickel titan yellow, cadmium yellow, cadmium red, mercury sulfide cadmium, and mercury sulfide (II), a chromate, ferrocyanide, etc. can be mentioned, it is not limited to these. Originate in the color tone of the primer which the color tone of the products (especially cooking appliance for heating at high temperature etc.) which have a metal surface structure using the conventional fluororesin uses, and although it was dark color systems, such as dark grey or dark BURAU, it compares. In the metal surface structure (primer needlessness) of this invention In addition to white, red, blue, green, etc., various variations of a light color system etc. can be offered. When the metal surface structure of this invention is applied to the metal raw material content product of an above-mentioned cooking appliance and above-mentioned others, the effectiveness that colorization of the heat-resistant front face of the metal raw material content product of conventionally difficult a cooking appliance and others is attained is also acquired.

[0021] As an alcoholic system partially aromatic solvent, the partially aromatic solvent containing one or more sorts of solvents chosen from an ester system, an ether system, and ketones can be used by using as a principal component one sort or the alcohol beyond it chosen from ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol, methyl isobutyl carbitol, a cyclohexanol, benzyl alcohol, etc. When using the above-mentioned silica (SiO₂) system sol gel coating, preferably, isopropyl alcohol, MIBK (methyl isobutyl ketone), and the three-sort partially aromatic solvent of butyl cellosolve are used, and the partially aromatic solvent which consists of 80 % of the weight of isopropyl alcohol, 10 % of the weight of MIBK(s), and 10 % of the weight of butyls cellosolve is used still more preferably.

[0022] Besides a sol gel coating, even if the hard minerals layer which uses a metallic oxide as a principal component is a glass layer like hoe low finishing, it can do so the same effectiveness as the metal surface structure of this invention. However, since high temperature processing is needed for carrying out hoe low finishing, it is necessary to use a refractory metal ingredient or semimetal ingredients, such as titanium, a zirconium, or silicon, as a metal raw material.

[0023] In order to form the hard minerals layer which uses the metallic oxide of this invention as a principal component, as an inorganic-acid-ized particle which a sol gel coating can be made to contain, a silica (SiO_2), a titania (TiO_2), a zirconia (ZrO_2), or an alumina (aluminum 2O_3) can be mentioned. Preferably, the above-mentioned inorganic-acid-ized particle has the particle size of 30–60 micrometers, and it uses it for a sol gel coating, carrying out 10–30 weight section addition preferably.

[0024] Moreover, it is also possible to use it, making a sol gel coating contain the inorganic-acid-ized particle of other arbitration. Furthermore, the sol gel coating of this invention can also contain two kinds of metal alkoxides, and a metallic-oxide particle.

[0025] By the approach of the arbitration which used the paint equipment of the arbitration used for paint of a common sol gel coating, the sol gel coating of this invention can be applied to the surface of metal which carried out surface roughening as mentioned above, and can form a hard minerals layer.

[0026] The sol gel coating which shows the presentation in a table 1 is made to carry out 10–30 weight section content of the silica (SiO_2) in one embodiment of this invention. At blasting and 80–120 degrees C, perform baking for 10 – 20 minutes preferably on the front face (Z2) as for which the metal raw material carried out surface roughening, and it hydrolyzes after that on it for 5 to 20 minutes. Thickness B forms 10–75 micrometers of precise and amorphous hard minerals layers which use a 20–40-micrometer metallic oxide as a principal component preferably.

[0027] Although the non-adhesiveness ceramic layer of this invention can be formed using a silica (SiO_2) system coating, a titania (TiO_2) system coating, a zirconia (ZrO_2) system coating, or an alumina (aluminum 2O_3) system coating, a silica (SiO_2) system coating is preferably used for it. Although the thing of a presentation like a publication can be used for the following table 2 as a silica (SiO_2) system coating, it is not limited to this.

[0028]

[A table 2]

| 成 分 | 組 成 (重量部) |
|--------------------------|-----------|
| 特殊シリカ系無機化合物 (熱硬化型シリカ微粒子) | 20～30 |
| 非粘着性セラミック材 | 1～20 |
| アルコール系混合溶剤 | 50～70 |
| セラミック分散剤 | 0.1～5.0 |

[0029] As an example of the special silica system inorganic compound in the above-mentioned table, organoalkoxysilane [$\text{R}_1\text{Si}(\text{OR}_2)_3$] can be mentioned.

[0030] As non-adhesiveness ceramic material used for formation of the non-adhesiveness ceramic layer in the metal surface structure of this invention, it is desirable to use BN (boron nitride). BN (boron nitride) is crystalline powder of hexagonal system, and can use the ingredient generally marketed as well-known matter. BN (boron nitride) has the physical properties which were excellent in an electrical property, a heat-resistant property, chemical stability, etc. The general physical properties of BN (boron nitride) marketed are shown in the following table 3.

[0031]

[A table 3]

| | | |
|-------------------------------|------------|-------------|
| BN | (%) | 99 |
| B ₂ O ₃ | (%) | 0.05 |
| Fe | (ppm) | 20 |
| 平均粒径 | (μ m) | 3.5 |
| 真比重 | | 2.26 |
| 結晶系 | | 六方晶系 |
| 化学式 | | BN |
| 融点 | | 3,000℃ (昇華) |
| 外觀 | | 白色又は淡黄色 |
| 安全使用温度 | | 2,200℃以下 |

[0032] In order to attain uniform distribution since dispersibility is inferior, and to acquire the sedimentation prevention effectiveness, addition of a dispersant is required for Above BN (boron nitride). Many kinds of dispersants are already marketed, and the dispersant which is made to distribute BN (boron nitride) uniformly, and can prevent sedimentation can be suitably chosen according to the components and the distributed approaches other than BN in the above-mentioned coating for forming the non-adhesiveness ceramic layer of this invention (boron nitride), and can fully demonstrate the engine performance of a request of BN (boron nitride).

[0033] Non-adhesiveness ceramic material of the above-mentioned table 3 : as an example of the desirable distributed approach of BN (boron nitride) If the case where it is made to mix in a special silica system inorganic compound is illustrated, -(1) non-adhesiveness ceramic material (BN;30 % of the weight) and a dispersant (0.1 - 5.0 % of the weight) will be mixed in an alcoholic system partially aromatic solvent. In a fineness gage, carry out forcible distribution to about 20 micrometers for about 30 - 40 minutes in a high-speed disperser, and the 30-% of the weight alcoholic system partially aromatic solvent dispersion liquid of the -(2) above BN are mixed with a special silica system inorganic compound. Non-adhesiveness ceramic material can be distributed according to the process of obtaining the dispersion liquid containing BN of desired concentration (1 - 20 % of the weight).

[0034] As an alcoholic system partially aromatic solvent, the partially aromatic solvent containing one or more sorts of solvents chosen from an ester system, an ether system, and ketones can be used by using as a principal component one sort or the alcohol beyond it chosen from ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol, methyl isobutyl carbitol, a cyclohexanol, benzyl alcohol, etc. When using the above-mentioned silica (SiO₂) system sol gel coating, preferably, isopropyl alcohol, MIBK (methyl isobutyl ketone), and the three-sort admixture of butyl cellosolve are used, and the partially aromatic solvent which consists of 80 % of the weight of isopropyl alcohol, 10 % of the weight of MIBK(s), and 10 % of the weight of butyls cellosolve is used still more preferably.

[0035] By the approach of the arbitration which used the paint equipment of the arbitration generally used to paint of the coating which uses a metallic oxide as a principal component, the coating used in order to form the non-adhesiveness ceramic layer of this invention can be applied to the hard minerals layer front face (Y2) which a part of inorganic metal oxidation particle exposed as mentioned above (surface roughening), and can form a non-adhesiveness ceramic layer.

[0036] After carrying out spray painting to the front face (Y2) on which the hard minerals layer carried out surface roughening of the non-adhesiveness ceramic material content coating which shows the presentation in a table 2 preferably, it calcinates on it for about 20 minutes at 160-250 degrees C, and a non-adhesiveness ceramic layer with a thickness (thickness A) of 10-35 micrometers is made to form in it by the method of application of the above-mentioned arbitration in one embodiment of this invention.

[0037]

[Example] Hereafter, this invention is more concretely explained using an example.

[0038] The property of the physical properties and others of the metal surface structure of this invention obtained by the manufacture approach of this invention and the metal surface structure containing the conventional fluororesin layer is shown in the following table 4.

[0039]

[A table 4]

| | トップコートの塗料タイプ | | | | |
|--------------|--------------|--------------------|-------|-------|--------|
| | 本発明 | 従来技術 (フッ素樹脂トップコート) | | | |
| (項 目) | 非粘着性セラミック材含有 | PTFE含有 | PFA含有 | FEP含有 | ETFE含有 |
| 塗料形態 | 無機質 | 水分散型 | | | |
| 焼き付け温度 | 160℃ | 300～400℃ | | | |
| 焼き付け時間 | 20分 | 20分 | | | |
| 塗装方法 | スプレー 静電塗装 | スプレー | | | |
| 耐熱性 (常用℃) | 250～300 | 250 | 250 | 200 | 150 |
| 膜厚 (μm) | 25～35 | 30～50 | | | |
| 非粘着性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 硬度 | 9H | 2H | 2H | 2H | 2H |
| 加熱時硬度 (260℃) | ◎ | 軟化 | 軟化 | 軟化 | 軟化 |
| 加工性 | ○ | △ | ○ | ○ | ◎ |
| 耐摩耗性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 汚染回復性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 耐酸性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 耐アルカリ性 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 耐油性 | ◎ | | | | |
| 耐溶剤性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 耐湿性 | ◎ | | | | |
| 耐塩水噴霧性 | ◎ | | | | |
| 不燃性 | ◎ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 総合的耐候性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 塗装作業性 | ○ | △ | △ | △ | △ |
| 補修塗り重ね性 | ○ | × | × | × | × |

[0040] The non-adhesiveness ceramic material content topcoat of this invention was manufactured among the above-mentioned table using the non-adhesiveness ceramic coating of a publication to the table 2 which contains BN of a table 3 after forming a hard minerals layer using the sol gel coating of a publication in the above-mentioned table 1 which contains SiO₂ as an inorganic-acid-ized particle. The fluororesin content topcoat of comparison contrast was manufactured [Japanese Patent Application No. / No. 207101 / six to] according to the approach of a publication.

[0041] The various above-mentioned tolerance tests applied to the well-known approach currently generally performed in this industry correspondingly.

[0042] Moreover, the abbreviated name of the coating type used for the topcoat of the conventional technique is non-adhesiveness plastic paint containing the fluororesin which has the structure shown in the following table 5 among the above-mentioned table.

[0043]

[A table 5]

| 略 称 | 名 称 | 構 造 式 |
|--------------|---|--|
| PTFE (4F) | 四フッ化エチレン樹脂 | $\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$ |
| FEP (6F) | 四フッ化エチレン- 六フッ化プロピレン 共重合樹脂 | $\left[\begin{array}{cccc} \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & \\ \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$ |
| PFA | 四フッ化エチレン- ペルフルオロアルキル ビニルエーテル 共重合樹脂 | $\left[\begin{array}{cccc} \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & \\ \text{F} & \text{F} & \text{O} & \text{F} \\ & & & \end{array} \right]_n$ |
| ETFE | エチレン-四フッ化 エチレン共重合樹脂 | $\left[\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$ |

[0044]

[Effect of the Invention] After making the inorganic-acid-ized particle content hard minerals layer in which the metal surface structure of this invention used the metallic oxide as the principal component on the front face of a metal raw material, and the front face of this metal raw material was established by the wrap at least form, By making the topcoat of the non-adhesiveness ceramic layer prepared so that the front face of this hard minerals layer might be covered form While raising a degree of hardness, especially the degree of hardness at the time of an elevated temperature as compared with the metal surface structure equipped with the topcoat of the conventional fluoro-resin layer, the effectiveness which enables simplification (lowering of the baking temperature at the time of paint film formation and simplification of the painting process by the abbreviation of primer paint) of workability is done so.

[0045] The metal surface structure of this invention can form the surface structure which maintained the hard nature which is the description of a ceramic paint film, and raised the non-softening degree and the mold-release characteristic-proof at the time of a heatproof.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view of the conventional hot plate.

[Drawing 2] It is the sectional view of the cooking plane structure of the conventional cooking appliance for heating at high temperature.

[Drawing 3] It is the sectional view of the cooking plane structure of the cooking appliance for heating at high temperature given in JP,6-145946,A.

[Drawing 4] It is the sectional view of the cooking plane structure of the cooking appliance for heating at high temperature of a Japanese Patent Application No. [No. 207101 / six to] publication.

[Drawing 5] It is the metal surface structure sectional view of the invention in this application.

[Description of Notations]

1 Sectional View of Hot Plate

2 Metal Raw Material

3 Internal Surface

4 Cooking Plane Structure

5 Plate Side Face

6 Plate Base

2S Front face of the metal raw material which ***** accomplished

7 Fluororesin Layer

8 Hard Minerals Layer

9 Fluororesin Layer

13 Metal Raw Material

16 Hard Minerals Layer

17 Non-Adhesiveness Resin Layer

18 Inorganic-Acid-ized Particle

P5 Primer layer

23 Metal Raw Material

26 Hard Minerals Layer

27 Non-Adhesiveness Ceramic Layer

28 Inorganic-Acid-ized Particle

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

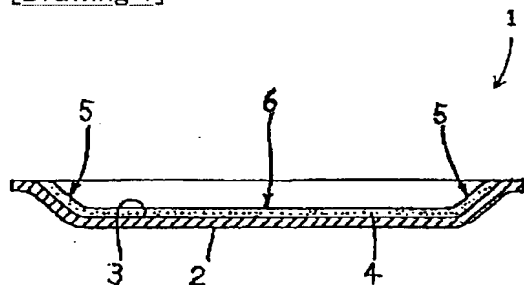
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

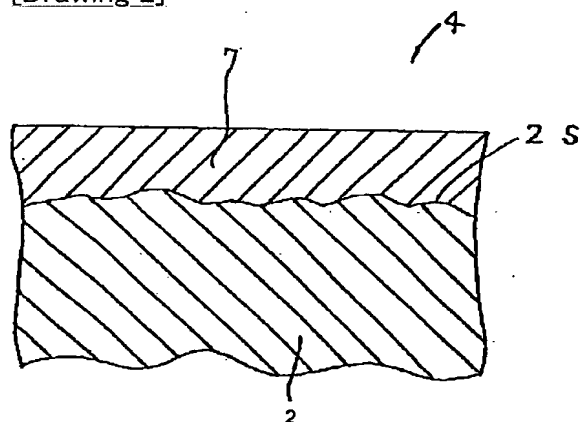
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

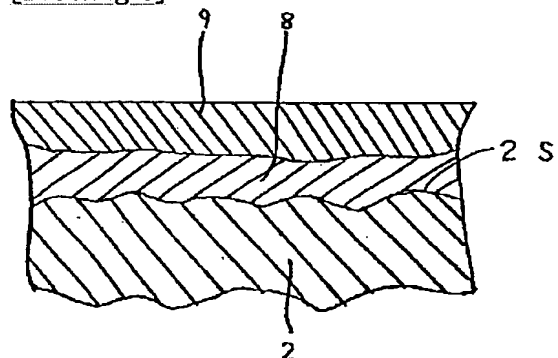
[Drawing 1]



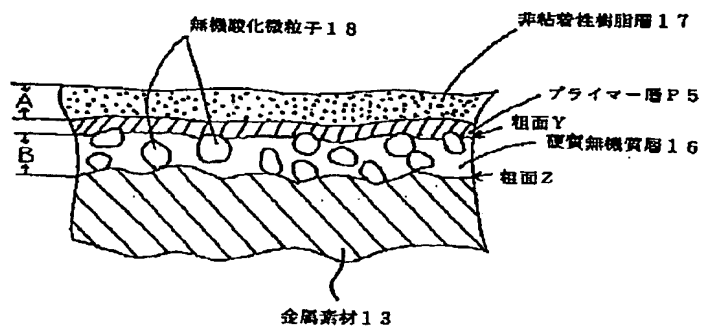
[Drawing 2]



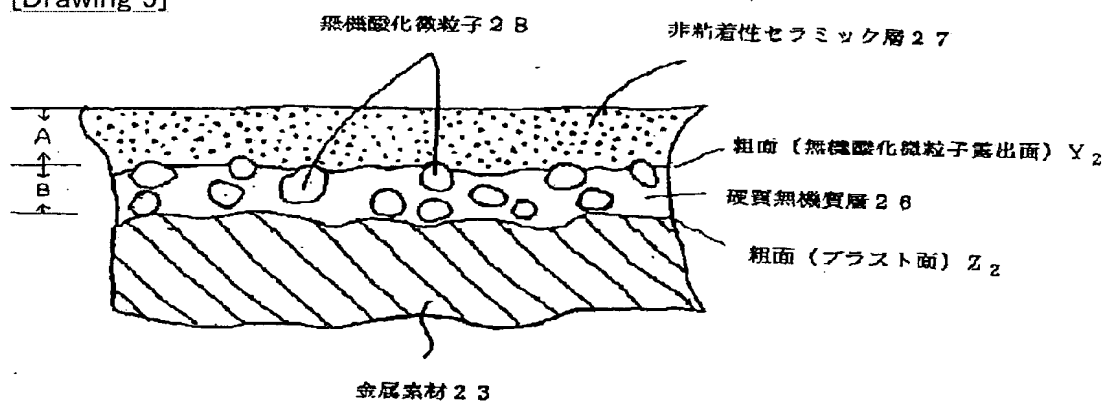
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-176277

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 20/06

C 2 3 C 20/06

A 4 7 J 36/02

A 4 7 J 36/02

B

B 0 5 D 7/14

B 0 5 D 7/14

Z

B 3 2 B 15/00

B 3 2 B 15/00

C 2 3 C 28/04

C 2 3 C 28/04

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-337147

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 12月17日

(71) 出願人 390027166

株式会社扇商會

大阪府大阪市北区西天満 3 丁目13番 7 号

(72) 発明者 杉立 載雄

大阪府大阪市北区西天満 3 丁目13番 7 号

株式会社扇商會内

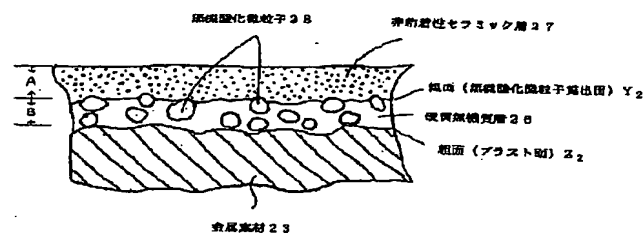
(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 非粘着性セラミック塗料

(57) 【要約】

【課題】 フッ素樹脂層の有する熱軟化性等の硬度に関する欠点を回避し、且つ、従来のフッ素樹脂層の形成に比較して著しく作業性の向上した金属表面構造を提供する。

【解決手段】 金属素材と、金属酸化物を主成分として該金属素材の表面を少なくとも覆う様に設けられた無機酸化微粒子含有硬質無機質層と、該硬質無機質層の表面を覆うように設けられた非粘着性セラミック層とを備えた金属表面構造。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属素材と、金属酸化物を主成分として該金属素材の表面を少なくとも覆う様に設けられた無機酸化微粒子含有硬質無機質層と、該硬質無機質層の表面を覆うように設けられた非粘着性セラミック層とを備えた金属表面構造。

【請求項2】 金属素材の表面が凸凹粗面であることを特徴とする、請求項1に記載の金属表面構造。

【請求項3】 前記無機酸化微粒子含有硬質無機質層が無機酸化微粒子を添加したゾルゲル塗料を塗布することにより得られたことを特徴とする、請求項1又は2に記載の金属表面構造。

【請求項4】 ゾルゲル塗料が、シリカ (SiO_2) 系ゾルゲル塗料、チタニア (TiO_2) 系ゾルゲル塗料、ジルコニア (ZrO_2) 系ゾルゲル塗料、又は、アルミナ (Al_2O_3) 系ゾルゲル塗料であることを特徴とする、請求項3に記載の金属表面構造。

【請求項5】 硬質無機質層に含有させる無機酸化微粒子が、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、又は、アルミナ (Al_2O_3) であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の金属表面構造。

【請求項6】 ゾルゲル塗料に添加する無機酸化微粒子の粒径が $30 \sim 60 \mu\text{m}$ であり、添加量がゾルゲル塗料100重量部に対して10～30重量部であることを特徴とする、請求項3～5のいずれか1項に記載の金属表面構造。

【請求項7】 硬質無機質層の厚さが $10 \sim 75 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の金属表面構造。

【請求項8】 硬質無機質層の厚さが $20 \sim 40 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項7に記載の金属表面構造。

【請求項9】 非粘着性セラミック層が、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、又は、アルミナ (Al_2O_3) を主成分とすることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の金属表面構造。

【請求項10】 非粘着性セラミック層に含有される非粘着性セラミック材が、六方晶系BN (ボロンナイトライド) であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の金属表面構造。

【請求項11】 非粘着性セラミック層の厚さが $10 \sim 35 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の金属表面構造。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項に記載の金属表面構造の製造方法であって、(1) 金属素材の表面を少なくとも覆うように金属酸化物を主成分とする無機酸化微粒子含有ゾルゲル塗料を塗布した後、該ゾルゲル塗料を加水分解させて金属素材の表面を少なくとも覆う金属酸化物を主成分とする無機酸化微粒子含有硬質

無機質層を形成する工程、及び、(2) 該無機酸化微粒子含有硬質無機質層を覆う非粘着性セラミック層を形成する工程、を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項13】 金属部材の全表面構造の少なくとも一部に請求項1～11のいずれか1項に記載の金属表面構造を有することを特徴とする、金属部材を含有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高強度で、耐熱性、耐摩耗性及び耐久性に優れた金属表面構造、該金属表面構造の製造法、及び該金属表面構造を有する金属部材含有物品に関する。本発明は、特に、高温で食品を調理しても食品の焦げ付き跡が目立たず、且つ摩耗耐久性に優れた、高温加熱用金属製調理機器、その金属表面構造 (特に調理面構造)、及びその金属表面構造の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ホットプレート、電気鍋、フライパン等の高温加熱用調理機器では、一般に、その調理面にフッ素樹脂等の非粘着性トップコート層を有する調理面構造が用いられている。

【0003】 図1は、従来のホットプレートの構造の一例を概略的に示す図である。このホットプレート1は、金属素材2の内表面3に高温加熱用の調理面構造4が形成されており、プレート側面5とプレート底面6とを有している。調理面構造4を概略的に示す図2により同調理面構造を説明すると、調理面構造4は、例えば、アルミニウム合金ダイキャスト成型品等の金属素材2の調理面とすべき表面をサンドブラスト等で面荒らしし、面荒らしがなされた表面2Sを覆うフッ素樹脂層7を備えている。

【0004】 又、別の調理面構造としては、図3に示す特開平6-145946号公報に記載の高温加熱用調理機器の調理面構造がある。これは、調理面を構成する金属素材2と、金属素材2の調理面とすべき表面2Sを少なくとも覆う様に設けられ、且つ、含水酸化物ゾルを脱水処理してゲルとし、このゲルを加熱して無機酸化物のある一定形状、又は基板上的被膜として調製する為の塗料 (以下、ゾルゲル塗料) を表面2Sに塗布する事により形成された金属酸化物を主成分とする硬質無機質層8と、硬質無機質層8の表面を覆う様に設けられたフッ素樹脂層9とを備えたものである。この調理面構造では、気孔の少ない緻密な硬質無機質層8の表面が平滑となり、フッ素樹脂層9の傷等により食品の焦げ等が硬質無機質層に接触しても、焦げ等が硬質無機質層8の深さ方向に侵入しにくい為、 300°C 以上、例えば 350°C 程度の高温調理を行っても、調理面が食品等により焦げ付いたり、又、しみ汚染を生じたりする事がないという特徴を有する。

【0005】しかしながら、これらの調理面構造は、実際の調理時に使用される各種金属へらによってこすられることによりフッ素樹脂が剥離する等の耐傷付き性に問題を有する。

【0006】この様な問題を克服するものとして、特願平6-207101号には、図4に示す様に、特開平6-145946号公報に記載の金属表面構造において硬質無機質層中に無機酸化微粒子を含有させた金属表面構造、即ち、金属素材13、無機酸化微粒子18含有硬質無機質層16、プライマー層P5及び非粘着性樹脂層（フッ素樹脂層）17からなる金属表面（調理面）構造が開示されている。図4に記載の金属表面構造は、硬質無機質層中に無機酸化微粒子が分散されて存在してその一部が該硬質無機質層の表面に露出する事で、該硬質無機質層の表面積を増大させる効果を有し、それによって、該硬質無機質層とその表面を覆う非粘着性樹脂層（フッ素樹脂層）との密着性及び最終表面構造の硬度を増大させ、耐傷付き性及び耐離型性を向上させている。

【0007】しかし、上記特願平6-207101号に記載の金属表面構造は、最終的な表面構造のトップコートに従来のフッ素樹脂層を用いているため、特開平6-145946号公報に記載の金属表面構造の有する欠点がまだ一部未解決で残っている。即ち、一般的なフッ素樹脂に起因する熱軟化性を有しているため、260℃以上の温度においてはフッ素樹脂層が軟化し、傷付きやすくなるという欠点を有していると同時に、常温時においても、硬度的には未だ十分とはいえない。又、特願平6-207101号の明細書に於いて、硬質無機質層とフッ素樹脂層の間のプライマー層は場合により省略できる旨開示されているが、十分な密着性を得るにはプライマー層は必須であり省略は実質的に不可能であると予想される。その結果、上記金属表面構造を得るには、硬質無機質層形成、プライマー層形成及びフッ素樹脂層形成の3工程が必要であり、更に、フッ素樹脂層を設ける場合の焼き付け温度が高いこと（380～420℃×10～20分）も相まって、作業性が悪いという欠点も有する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の金属表面構造の上記欠点を鑑みて、本発明者は、鋭意研究を行い、フッ素樹脂層の有する熱軟化性等の硬度に関する欠点を回避し、且つ、従来のフッ素樹脂層の形成に比較して著しく作業性の向上した金属表面構造を開発し、本発明を完成した。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、金属素材と、金属酸化物を主成分として該金属素材の表面を少なくとも覆う様に設けられた無機酸化微粒子含有硬質無機質層と、該硬質無機質層の表面を覆うように設けられた非粘着性セラミック層とを備えた、耐傷付き性、耐離

型性、耐熱軟化性及び製造作業性に優れた金属表面構造に関する。

【0010】本発明の金属表面構造は、硬質無機質層中に無機酸化微粒子が分散されて存在してその一部が該硬質無機質層の表面に露出する事で、該硬質無機質層の表面積を増大させる効果を有し、それによって、該硬質無機質層とその表面を覆う非粘着性セラミック層との密着性及び最終表面構造の硬度を増大させ、耐傷付き性及び耐離型性を向上させている。又、最終的な表面構造のトップコートが非粘着性セラミック層である為、従来のフッ素樹脂層に比較して、耐傷付き性、耐離型性、耐熱軟化性等が優れている。更に、本発明の金属表面構造に於いては、硬質無機質層と非粘着性セラミック層との間の付着性が、従来の硬質無機質層とフッ素樹脂層との付着性に比較して著しく勝るため、プライマーを使用しなくとも十分な接着強さが得られるという効果も奏する。

【0011】本発明は、更に、（1）金属素材の表面を少なくとも覆うように金属酸化物を主成分とする無機酸化微粒子含有ゾルゲル塗料を塗布した後、該ゾルゲル塗料を加水分解させて金属素材の表面を少なくとも覆う金属酸化物を主成分とする無機酸化微粒子含有硬質無機質層を形成する工程、及び、（2）該無機酸化微粒子含有硬質無機質層を覆う非粘着性セラミック層を形成する工程、を含むことを特徴とする上記金属表面構造の製造方法に関する。

【0012】本発明の金属表面構造は、プライマーを必要としないため、従来の金属表面構造の製造に必要とされた3工程よりも少ない上記2工程の操作で所望の表面構造を製造する事ができる。

【0013】本発明は、更に、金属部材の全表面構造の少なくとも一部に上記金属表面構造を有することを特徴とする、金属部材を含有する物品に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の金属表面構造は、一実施態様に於いて、図5に記載された構造を有する。即ち、金属素材23と、金属酸化物を主成分として該金属素材23の表面（粗面Z₂）を少なくとも覆う様に設けられた無機酸化微粒子28含有硬質無機質層26（厚みB）と、該硬質無機質層26の表面（粗面Y₂）を覆うように設けられた非粘着性セラミック層27（厚みA）とを有する。

【0015】金属素材23は、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、錫、錫合金等のダイキャスト、ステンレス鋼、チタン、チタン合金、ジルコニウム、ジルコニウム合金等の種々の金属材料若しくはその合金材料、又は、ケイ素等の半金属材料を使用することができる。

【0016】該金属素材の粗面Z₂は、該金属素材の成型品の表面をサンドブラスト処理する事で得ることができるが、好ましくは、JIS B-0601-1994

(表面荒さの定義及び表示) による、

R_z (十点平均粗さ) 10~20 μm

R_a (算術平均粗さ) 1.5~2.5 μm

で規定される粗面構造とする。このような粗面構造は、サンドブラストに用いるアルミナの粒径を#80~#120とし、エアー圧力を6~8 kg/cm²として2~3分間実施する事で得ることができる。又、例えば、金属素材23をアルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、錫、錫合金等のダイキャスト成型品から制作する場合は、ダイキャスト金型に上記粗面構造に相当する部分を予めエンボス加工を施した金型にしておいて、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、錫、錫合金等のダイキャスト成型加工時に上記粗面構造を形*

| 成 分 | 組成 (重量部) |
|--------------------------|----------|
| 特殊シリカ系無機化合物 (熱硬化型シリカ微粒子) | 10~20 |
| 着色無機顔料 | 20~30 |
| アルコール系混合溶剤 | 50~70 |

【0019】上記表中の特殊シリカ系無機化合物の例としては、オルガノアルコキシシラン [R¹Si(OR²)₃] を挙げることができる。

【0020】着色無機顔料としては、塗料用に一般に使用され、且つ本発明において使用される焼き付け条件に耐え得るものであれば特に制限なく使用できる。好ましい無機顔料の例としては、酸化チタン、酸化クロム(III)、酸化亜鉛、酸化鉄(III)、ニッケルチタンイエロー等の酸化物、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、硫化水銀カドミウム、硫化水銀(II)等の硫化物、クロム酸塩及びフェロシアン化物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。従来のフッ素樹脂を用いた金属表面構造を有する製品(特に高温加熱用調理機器等)の色調が使用するプライマーの色調に起因してダークグレー又はダークブラウン等の濃色系であったのに比較して、本発明の金属表面構造(プライマー不要)においては、白色、赤色、青色、緑色等に加えて、淡色系のバリエーション等も種々提供する事ができ、本発明の金属表面構造を上記調理機器その他の金属素材含有製品に適用した場合、従来困難であった調理機器その他の金属素材含有製品の耐熱表面の色彩化が可能となるという効果も得られる。

【0021】アルコール系混合溶剤としては、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、メチルイソブチルカルビトール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等から選択される1種若しくはそれ以上のアルコールを主成分として、エステル系、エーテル系及びケトン系溶剤から選択される1種以上の溶剤を含有する混合溶剤を使用することができる。上記

*成する事もできる。

【0017】金属酸化物を主成分とする硬質無機質層を形成する為のゾルゲル塗料としては、シリカ(SiO₂)系ゾルゲル塗料、チタニア(TiO₂)系ゾルゲル塗料、ジルコニア(ZrO₂)系ゾルゲル塗料、又は、アルミナ(Al₂O₃)系ゾルゲル塗料等を使用することができるが、好ましくは、シリカ(SiO₂)系ゾルゲル塗料を用いる。シリカ(SiO₂)系ゾルゲル塗料としては、下記表1に記載の様な組成のものを使用する事ができるが、これに限定されるものではない。

【0018】

【表1】

シリカ(SiO₂)系ゾルゲル塗料を使用する場合は、好ましくは、イソプロピルアルコール、MIBK(メチルイソブチルケトン)及びブチルセロソルブの3種混合溶剤を使用し、更に好ましくは、イソプロピルアルコール80重量%、MIBK10重量%及びブチルセロソルブ10重量%から成る混合溶剤を使用する。

【0022】金属酸化物を主成分とする硬質無機質層は、ゾルゲル塗料以外にも、ホーロー仕上げの様なガラス層であっても、本発明の金属表面構造と同様の効果を奏することができる。但し、ホーロー仕上げをするには高温処理を必要とするため、金属素材としては、チタン、ジルコニウム又はケイ素等の高融点金属材料若しくは半金属材料を使用する必要がある。

【0023】本発明の、金属酸化物を主成分とする硬質無機質層を形成する為に、ゾルゲル塗料に含有させることができる無機酸化微粒子としては、シリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、ジルコニア(ZrO₂)又はアルミナ(Al₂O₃)等を挙げることができる。上記無機酸化微粒子は、好ましくは、30~60 μmの粒径を有し、ゾルゲル塗料に好ましくは10~30重量部添加して使用する。

【0024】又、他の任意の無機酸化微粒子をゾルゲル塗料に含有させて使用することも可能である。更に、本発明のゾルゲル塗料は、2種類の金属アルコキシド及び金属酸化物粒子を含有することもできる。

【0025】本発明のゾルゲル塗料は、一般的なゾルゲル塗料の塗装に使用される任意の塗装装置を使用した任意の方法により、上記の様に粗面化した金属表面に塗布して硬質無機質層を形成する事ができる。

【0026】本発明の一実施態様においては、表1にその組成を示すゾルゲル塗料にシリカ(SiO₂)を10

～30重量部含有させて、金属素材の粗面化した表面（ Z_2 ）に吹き付け、80～120℃で5～20分、好ましくは10～20分の焼き付けを行い、その後加水分解して、厚みBが10～75 μm 、好ましくは20～40 μm の、金属酸化物を主成分とする緻密で非晶質の硬質無機質層を形成する。

【0027】本発明の非粘着性セラミック層は、シリカ（ SiO_2 ）系塗料、チタニア（ TiO_2 ）系塗料、ジル*

| 成 分 | 組 成（重量部） |
|-------------------------|----------|
| 特殊シリカ系無機化合物（熱硬化型シリカ微粒子） | 20～30 |
| 非粘着性セラミック材 | 1～20 |
| アルコール系混合溶剤 | 50～70 |
| セラミック分散剤 | 0.1～5.0 |

【0029】上記表中の特殊シリカ系無機化合物の例としては、オルガノアルコキシシラン [$\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)_3$] を挙げることができる。

【0030】本発明の金属表面構造に於ける非粘着性セラミック層の形成に使用される非粘着性セラミック材としては、BN（ボロンナイトライド）を使用するのが好ましい。BN（ボロンナイトライド）は六方晶系の結晶性粉末であり、公知物質として一般に市販されている材料を使用することができる。BN（ボロンナイトライド）は、電気特性、耐熱特性及び化学的安定性等において優れた物性を有している。市販されている一般的なBN（ボロンナイトライド）の物性を以下の表3に示す。

【0031】

【表3】

| | | |
|------------------------|-------------------|------------|
| BN | (%) | 99 |
| B_2O_3 | (%) | 0.05 |
| Fe | (ppm) | 20 |
| 平均粒径 | (μm) | 3.5 |
| 真比重 | | 2.26 |
| 結晶系 | | 六方晶系 |
| 化学式 | | BN |
| 融点 | | 3,000℃（昇華） |
| 外観 | | 白色又は淡黄色 |
| 安全使用温度 | | 2,200℃以下 |

【0032】上記BN（ボロンナイトライド）は分散性が劣る為、一様な分散を達成し且つ沈降防止効果を得る為には、分散剤の添加が必要である。BN（ボロンナイトライド）を一様に分散させて且つ沈降を防止し得る分散剤は既に多くの種類の分散剤が市販されており、本発明の非粘着性セラミック層を形成するための上記塗料中のBN（ボロンナイトライド）以外の成分及び分散方法に合わせて適宜選択して、BN（ボロンナイトライド）の所望の性能を十分に発揮させることができる。

【0033】上記表3の非粘着性セラミック材：BN

*コニア（ ZrO_2 ）系塗料、又は、アルミナ（ Al_2O_3 ）系塗料等を使用して形成する事ができるが、好ましくは、シリカ（ SiO_2 ）系塗料を用いる。シリカ（ SiO_2 ）系塗料としては、下記表2に記載の様な組成のものを使用する事ができるが、これに限定されるものではない。

【0028】

【表2】

（ボロンナイトライド）の好ましい分散方法の一例として、特殊シリカ系無機化合物中に混合させる場合を例示すると、

－（1）非粘着性セラミック材（BN；30重量%）及び分散剤（0.1～5.0重量%）をアルコール系混合溶剤中に混合し、高速分散機にて約30～40分間粒ゲージにおいて20 μm 程度まで強制分散させ、

－（2）上記BNの30重量%アルコール系混合溶剤分散液を特殊シリカ系無機化合物と混合して、所望の濃度（1～20重量%）のBNを含有する分散液を得る、という工程により、非粘着性セラミック材を分散させることができる。

【0034】アルコール系混合溶剤としては、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、メチルイソブチルカルビトール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等から選択される1種若しくはそれ以上のアルコールを主成分として、エステル系、エーテル系及びケトン系溶剤から選択される1種以上の溶剤を含有する混合溶剤を使用することができる。上記シリカ（ SiO_2 ）系ゾルゲル塗料を使用する場合は、好ましくは、イソプロピルアルコール、MIBK（メチルイソブチルケトン）及びブチルセロソルブの3種混合剤を使用し、更に好ましくは、イソプロピルアルコール80重量%、MIBK10重量%及びブチルセロソルブ10重量%から成る混合溶剤を使用する。

【0035】本発明の非粘着性セラミック層を形成するために使用する塗料は、金属酸化物を主成分とする塗料の塗装に一般的に使用される任意の塗装装置を使用した任意の方法により、上記の様に無機金属酸化微粒子が一部露出（粗面化）した硬質無機質層表面（ Y_2 ）に塗布して非粘着性セラミック層を形成する事ができる。

【0036】本発明の一実施態様においては、表2にその組成を示す非粘着性セラミック材含有塗料を、硬質無機質層の粗面化した表面（ Y_2 ）に上記任意の塗装方法

により、好ましくは吹き付け塗装した後、160～250℃で約20分間焼成して、10～35 μ mの厚み（厚みA）の非粘着性セラミック層を形成させる。

【0037】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明についてより具体的に説明する。

*【0038】本発明の製造方法により得られた本発明の金属表面構造と従来のフッ素樹脂層を含有する金属表面構造の物性その他の特性を以下の表4に示す。

【0039】

【表4】

*

| (項 目) | トップコートの塗料タイプ | | | | |
|--------------|--------------|-------------------|-------|-------|--------|
| | 本発明 | 従来技術（フッ素樹脂トップコート） | | | |
| | 非粘着性セラミック材含有 | PTFE含有 | PFA含有 | FEP含有 | ETFE含有 |
| 塗料形態 | 無機質 | 水分散型 | | | |
| 焼き付け温度 | 160℃ | 300～400℃ | | | |
| 焼き付け時間 | 20分 | 20分 | | | |
| 塗装方法 | スプレー 静電塗装 | スプレー | | | |
| 耐熱性（常用℃） | 250～300 | 250 | 250 | 200 | 150 |
| 膜厚（ μ m） | 25～35 | 30～50 | | | |
| 非粘着性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 硬度 | 9H | 2H | 2H | 2H | 2H |
| 加熱時硬度（260℃） | ◎ | 軟化 | 軟化 | 軟化 | 軟化 |
| 加工性 | ○ | △ | ○ | ○ | ◎ |
| 耐摩耗性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 汚染回復性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 耐酸性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 耐アルカリ性 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 耐油性 | ◎ | | | | |
| 耐溶剤性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 耐湿性 | ◎ | | | | |
| 耐塩水噴霧性 | ◎ | | | | |
| 不燃性 | ◎ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 総合的耐候性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 塗装作業性 | ○ | △ | △ | △ | △ |
| 補修塗り重ね性 | ○ | × | × | × | × |

【0040】上記表中、本発明の非粘着性セラミック材含有トップコートは、無機酸化微粒子としてSiO₂を含有する上記表1に記載のゾルゲル塗料を用いて硬質無機質層を形成後、表3のBNを含有する表2に記載の非粘着性セラミック塗料を用いて製造した。比較対照のフッ素樹脂含有トップコートは、特願平6-207101号に記載の方法に従って製造した。

【0041】上記各種耐性試験は、当業界で一般的に行われている公知の方法に準じた。

【0042】又、上記表中、従来技術のトップコートに使用した塗料タイプの略称は以下の表5に示した構造を有するフッ素樹脂を含有する非粘着性樹脂塗料である。

【0043】

【表5】

| 略 称 | 名 称 | 構 造 式 |
|--------------|---|--|
| PTFE (4F) | 四フッ化エチレン樹脂 | $\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$ |
| FEP (6F) | 四フッ化エチレン- 六フッ化プロピレン 共重合樹脂 | $\left[\begin{array}{cccc} \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$ |
| PFA | 四フッ化エチレン- ペルフルオロアルキル ビニルエーテル 共重合樹脂 | $\left[\begin{array}{cccc} \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & \text{O} & \\ \text{F} & \text{F} & & \text{F} \end{array} \right]_n$ |
| ETFE | エチレン-四フッ化 エチレン共重合樹脂 | $\left[\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$ |

【0044】

【発明の効果】本発明の金属表面構造は、金属素材の表面に、金属酸化物を主成分として該金属素材の表面を少なくとも覆う様に設けられた無機酸化微粒子含有硬質無機質層を形成させたのち、該硬質無機質層の表面を覆うように設けられた非粘着性セラミック層のトップコート形成させることにより、従来のフッ素樹脂層のトップコートを備えた金属表面構造に比較して、硬度、特に高温時の硬度を向上させると共に、作業性の簡素化（塗膜形成時の焼き付け温度の低下、及びプライマー塗装の省略による塗装工程の簡素化）を可能とする効果を奏する。

【0045】本発明の金属表面構造は、セラミック塗膜の特徴である硬質性を保ち、且つ、耐熱時の非軟化性及び耐離型性を向上させた表面構造を形成する事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のホットプレートの概略断面図である。

【図2】従来の高温加熱用調理機器の調理面構造の断面図である。

【図3】特開平6-145946号公報に記載の高温加熱用調理機器の調理面構造の断面図である。

【図4】特開平6-207101号に記載の高温加熱用

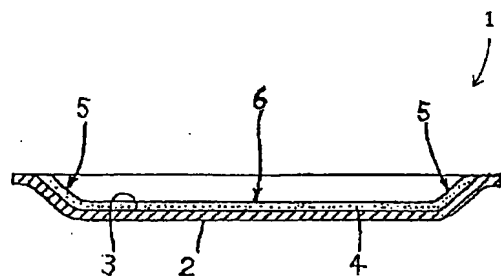
調理機器の調理面構造の断面図である。

【図5】本願発明の金属表面構造断面図である。

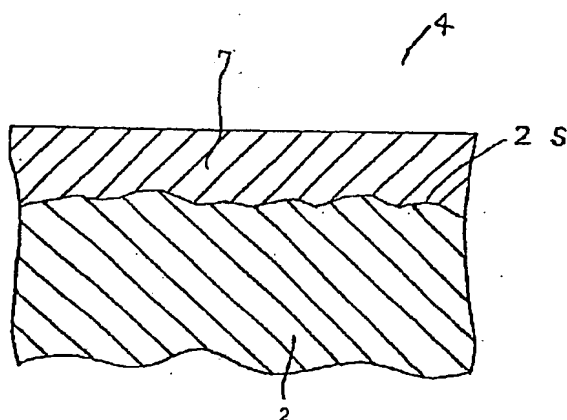
【符号の説明】

- 1 ホットプレートの断面図
- 2 金属素材
- 3 内表面
- 4 調理面構造
- 5 プレート側面
- 6 プレート底面
- 2S 面荒らしが成された金属素材の表面
- 7 フッ素樹脂層
- 8 硬質無機質層
- 9 フッ素樹脂層
- 13 金属素材
- 16 硬質無機質層
- 17 非粘着性樹脂層
- 18 無機酸化微粒子
- P5 プライマー層
- 23 金属素材
- 26 硬質無機質層
- 27 非粘着性セラミック層
- 28 無機酸化微粒子

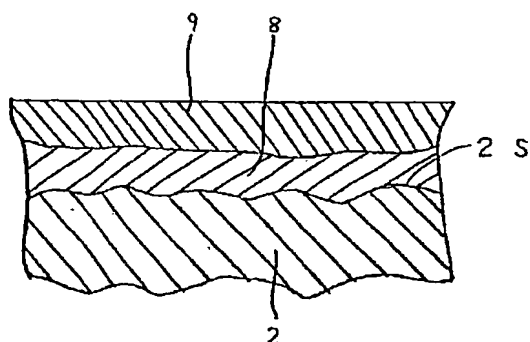
【図1】



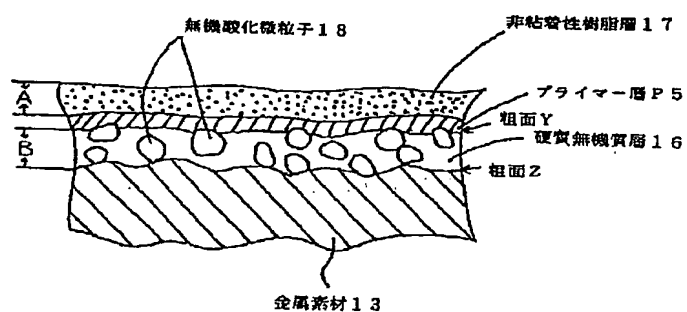
【図2】



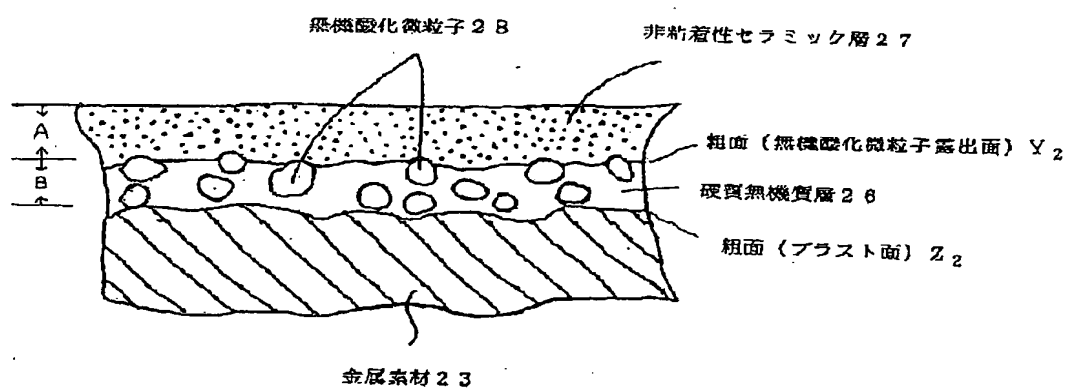
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

// C 0 9 D 1/00

識別記号

F I

C 0 9 D 1/00